

明 細 書

生分解性積層シート

技術分野

- [0001] この発明は、生分解性積層シート、このシートを用いた成形体、及びその製造方法に関する。

背景技術

- [0002] 従来から、カップ、トレー等の食品容器や、ブリスターパック、ホットフィル用容器、電子部品搬送用トレー、キャリアテープ等の材料として、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ塩化ビニル、ポリスチレン、ポリエチレンテレフタレート等のプラスチック製品が用いられてきた。
- [0003] これらのプラスチック製品等は、一般に使い捨てされるものであり、使用後、廃棄する際に、焼却又は埋め立て等の処分が問題となっている。具体的には、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン等の樹脂は、燃焼時の発熱量が多く、燃焼処理中に焼却炉を傷める恐れがあり、また、ポリ塩化ビニルは焼却時に有害なガスを発生する。一方、埋め立て処分においても、これらのプラスチック製品は化学的安定性が高いので自然環境下でほとんど分解されず半永久的に土中に残留し、ゴミ処理用地の能力を短期間で飽和させてしまう。さらに、自然環境中に投棄されると、景観を損なったり海洋生物等の生活環境を破壊したりする。
- [0004] これに対し、近年においては、環境保護の観点から、生分解性を有する材料の研究、開発が活発に行われている。その注目されている生分解性材料の1つとして、ポリ乳酸系樹脂がある。このポリ乳酸系樹脂は、生分解性であるので土中や水中で自然に加水分解が進行し、微生物により無害な分解物となる。また、燃焼熱量が小さいので焼却処分を行ったとしても炉を傷めない。さらに、出発原料が植物由来であるため、枯渇する石油資源から脱却できる等の特長も有している。
- [0005] ところが、ポリ乳酸系樹脂は、耐熱性が低く、加熱食品を入れるような容器や熱湯を注ぎ込むための容器等、高温での使用には適していなかった。また、ポリ乳酸系樹脂製のシートやその成形体を貯蔵や輸送する場合、貯蔵庫や輸送中のトラック、また

、船の内部は期等になると高温に達することも少なくないため、変形や融着等の問題が発生することがあった。

[0006] ポリ乳酸系樹脂に耐熱性を付与する技術として、成形工程において、金型をポリ乳酸系樹脂の結晶化温度近傍(80〜130℃)に保持し、金型内でポリ乳酸を高度に結晶化させることにより耐熱性を付与する方法が知られている(特許文献1参照)。

[0007] また、ポリ乳酸系樹脂とポリエステルとを配合した樹脂組成物からなる単層シートを予備結晶化させることにより、このシートから得られる成形体の耐熱性、耐衝撃性、及び成形加工性等を向上させることが知られている(特許文献2参照)。

[0008] 特許文献1:特開平8-193165号公報

特許文献2:特開2003-147177号広報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0009] しかしながら、前者の方法では、成形したポリ乳酸を金型内で結晶化させるため、結晶化が完了する間、成形体を金型内で保持しなければならず、通常の成形よりも成形サイクルが長くなり、製造コストが高くなる。また、金型を加温する必要があるため、加熱設備も必要となる。

[0010] また、後者のシートは、このシートで凸型の多数個取りの金型を用いて成形した場合、形状によっては「ブリッジ」と呼ばれるシワ状物の不具合が発生することがある。また、真空成形機で深絞りの成形品や形状が複雑なブリスター成形品になると型賦形性が、若干悪くなることがある。

[0011] そこで、この発明は、環境問題を発生することなく、耐熱性、耐衝撃性に優れ、かつ高温で荷重がかかった際の強度も十分であり、また「ブリッジ」と呼ばれるシワ状物の不具合も無く、さらに深絞りの成形品や形状が複雑なブリスターの成形性も良好な生分解性積層シート、及びこの生分解性積層シートから得られる成形体を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0012] この発明は、少なくとも2層からなる積層シートであり、この積層シートを構成する各々の層は、ポリ乳酸系樹脂75〜25質量%と、ガラス転移温度が0℃以下、融点が前

記ポリ乳酸系樹脂のガラス転移温度より高く、かつポリ乳酸系樹脂の融点以下であるポリエステル系樹脂25〜75質量%とを合計で100質量%となるように配合した樹脂組成物からなり、前記積層シートを構成する1つの層に含まれるポリ乳酸系樹脂のD-乳酸の含有割合をDa(%)とし、前記積層シートを構成する他の1つの層に含まれるポリ乳酸系樹脂のD-乳酸の含有割合をDb(%)としたとき、下記式(1)の関係を有し、さらに前記積層シートは結晶化されたものである、生分解性積層シートを提供することにより、前記課題を解決したのである。

$$Da \leq 7 \quad \text{かつ} \quad Db - Da > 3 \quad (1)$$

発明の効果

- [0013] この発明にかかる積層シートは、ポリ乳酸系樹脂とポリエステル系樹脂とから構成されるので、環境問題を発生することがない。
- [0014] また、この発明にかかる積層シートは、D-乳酸の含有割合が7%以下の層と、D-乳酸の含有割合がそれより少なくとも3%多い層とから構成されるので、この積層シートを結晶化させると、D-乳酸の含有割合の低いほうの層は結晶化が生じやすく、D-乳酸の含有割合の高いほうの層は結晶化が生じにくくなる。このため、得られる積層シートは、成形前から結晶化した層を有すると共に、結晶化が生じにくい層をも有するので、金型をポリ乳酸系樹脂の結晶化温度の近傍(80〜130℃)に保持して結晶化を促す必要はなく、常温の金型でも成形可能で、耐熱性のある成形体を得ることができ、通常の成形サイクルでの成形が可能である。
- [0015] さらに、この積層シートは、結晶化が生じにくい層をも有するので、深絞りの成形品や形状が複雑なブリスター等の成形体を得ることができる。
- [0016] さらにまた、特定のガラス転移温度(Tg)、及び融点を有するポリエステル系樹脂を用いて積層シートを得ることにより、得られる積層シート、及びその成形体は、耐熱性、耐衝撃性、及び成形加工性に優れ、かつ高温で荷重がかかった際の強度も十分なものとなり、また、「ブリッジ」と呼ばれるシワ状物の不具合も生じにくくなる。

図面の簡単な説明

- [0017] [図1]この発明にかかる生分解性積層シートの動的粘弾性(E')と温度との関係の一例を示すグラフ

発明を実施するための最良の形態

- [0018] この発明にかかる生分解性積層シートは、少なくとも2層からなる積層シートである。この積層シートを構成する各々の層は、ポリ乳酸系樹脂と所定のポリエステル系樹脂を含有する樹脂組成物からなる。
- [0019] 前記ポリ乳酸系樹脂とは、乳酸を主成分とするモノマーを縮重合してなる重合体である。前記乳酸には、2種類の光学異性体のL-乳酸およびD-乳酸があり、これら2種の構造単位の割合で結晶性が異なる。例えば、L-乳酸とD-乳酸の割合がおおよそ80:20〜20:80のランダム共重合体では結晶性が無く、ガラス転移温度60℃付近で軟化する透明完全非結晶性ポリマーとなる。
- [0020] 一方、L-乳酸とD-乳酸の割合がおおよそ100:0〜80:20、又は20:80〜0:100のランダム共重合体は、結晶性を有する。その結晶化度は、前記のL-乳酸とD-乳酸の割合によって定まるが、この共重合体のガラス転移温度は、前記と同様に60℃程度のポリマーである。このポリマーは、溶融押出した後、ただちに急冷することで透明性の優れた非晶性の材料になり、ゆっくり冷却することにより、結晶性の材料となる。例えば、L-乳酸のみ、また、D-乳酸のみからなる単独重合体は、180℃以上の融点を有する半結晶性ポリマーである。
- [0021] この発明に用いられるポリ乳酸系樹脂としては、構造単位がL-乳酸又はD-乳酸であるホモポリマー、すなわち、ポリ(L-乳酸)又はポリ(D-乳酸)、構造単位がL-乳酸及びD-乳酸の両方である共重合体、すなわち、ポリ(DL-乳酸)や、これらの混合体をいい、さらには共重合成分として他のヒドロキシカルボン酸、ジオール/ジカルボン酸との共重合体であってもよい。また少量の鎖延長剤残基を含んでもよい。
- [0022] 重合法としては、縮重合法、開環重合法等公知の方法を採用することができる。例えば、縮重合法では、L-乳酸又はD-乳酸あるいはこれらの混合物を直接脱水縮重合して、任意の組成を持ったポリ乳酸を得ることができる。
- [0023] また、開環重合法(ラクチド法)では、乳酸の環状2量体であるラクチドを、必要に応じて重合調節剤等を用いながら、選ばれた触媒を使用してポリ乳酸を得ることができる。
- [0024] ポリ乳酸に共重合される前記の他のヒドロキシカルボン酸単位としては、乳酸の光

学異性体(L-乳酸に対してはD-乳酸、D-乳酸に対してはL-乳酸)、グリコール酸、3-ヒドロキシ酪酸、4-ヒドロキシ酪酸、2-ヒドロキシ-n-酪酸、2-ヒドロキシ-3, 3-ジメチル酪酸、2-ヒドロキシ-3-メチル酪酸、2-メチル乳酸、2-ヒドロキシカプロン酸等の2官能脂肪族ヒドロキシカルボン酸やカプロラクトン、ブチロラクトン、バレロラクトン等のラクトン類があげられる。

[0025] 前記ポリ乳酸系重合体に共重合される前記脂肪族ジオールとしては、エチレングリコール、1, 4-ブタンジオール、1, 4-シクロヘキサンジメタノール等があげられる。また、前記脂肪族ジカルボン酸としては、コハク酸、アジピン酸、スベリン酸、セバシン酸及びドデカン二酸等があげられる。

[0026] また、必要に応じ、少量共重合成分として、テレフタル酸のような非脂肪族ジカルボン酸及び／又はビスフェノールAのエチレンオキサイド付加物のような非脂肪族ジオールを用いてもよい。

[0027] この発明において使用されるポリ乳酸系重合体の重量平均分子量の好ましい範囲としては6万〜70万であり、より好ましくは8万〜40万、特に好ましくは10万〜30万である。分子量が小さすぎると機械物性や耐熱性等の実用物性がほとんど発現されない傾向があり、大きすぎると熔融粘度が高すぎ成形加工性に劣る傾向がある。

[0028] 前記の所定のポリエステル系樹脂とは、特定のガラス転移温度(T_g)、及び融点を有するポリエステル系樹脂をいう。このポリエステル系樹脂のガラス転移温度(T_g)としては、0℃以下がよく、−20℃以下が好ましい。ガラス転移温度が0℃より高いと、耐衝撃性の改良効果が不十分となる傾向がある。

[0029] また、このポリエステル系樹脂の融点としては、配合する前記ポリ乳酸系樹脂のガラス転移温度(T_g)より高いのがよく、80℃以上が好ましい。この温度より低いと、成形体の耐熱性が不十分となる場合がある。また、このポリエステル系樹脂の融点の上限は、配合する前記ポリ乳酸系樹脂の融点である。配合する前記ポリ乳酸系樹脂の融点より高いと、前記積層シートに含まれるポリ乳酸系樹脂を成形前に結晶化させる意味がなくなり、剛性や成形加工性の点で問題が生じる。なお、前記ポリ乳酸系樹脂の融点は、構造単位であるL-乳酸、D-乳酸の混合割合によって異なるが、一般的には約135℃〜180℃である。

- [0030] 前記した特定のガラス転移温度(T_g)、及び融点を有するポリエステル系樹脂を用いることにより、得られる積層シート、及びその成形体に耐熱性、耐衝撃性、及び成形加工性を付与することができる。
- [0031] このような前記ポリエステル系樹脂としては、ポリ乳酸系樹脂以外の生分解性脂肪族ポリエステルがあげられ、この生分解性脂肪族系ポリエステルの例としては、ポリヒドロキシカルボン酸及び脂肪族ジオールと脂肪族ジカルボン酸を縮合して得られる脂肪族ポリエステル、脂肪族ジオールと脂肪族ジカルボン酸及び芳香族ジカルボン酸を縮合して得られる脂肪族芳香族ポリエステル、脂肪族ジオール、脂肪族ジカルボン酸及びヒドロキシカルボン酸から得られる脂肪族ポリエステル共重合体、環状ラクトン類を開環重合した脂肪族ポリエステル、合成系脂肪族ポリエステル、菌体内で生合成される脂肪族ポリエステル等があげられる。
- [0032] 前記ポリヒドロキシカルボン酸としては、3-ヒドロキシ酪酸、4-ヒドロキシ酪酸、2-ヒドロキシ-n-酪酸、2-ヒドロキシ-3, 3-ジメチル酪酸、2-ヒドロキシ-3-メチル酪酸、2-メチル乳酸、2-ヒドロキシカプロン酸等のヒドロキシカルボン酸の単独重合体や共重合体があげられる。
- [0033] 前記の脂肪族ジオールとしては、エチレングリコール、1, 4-ブタンジオール、1, 4-シクロヘキサンジメタノール等があげられる。また、前記脂肪族ジカルボン酸としては、コハク酸、アジピン酸、スベリン酸、セバシン酸、ドデカン二酸等があげられる。
- さらに、前記芳香族ジカルボン酸としては、テレフタル酸、イソフタル酸等があげられる。
- [0034] これらの脂肪族ジオールと脂肪族ジカルボン酸とを縮合して得られる脂肪族ポリエステルや、脂肪族ジオール、脂肪族ジカルボン酸及び芳香族ジカルボン酸を縮合して得られる脂肪族芳香族ポリエステルは、前記の各化合物の中からそれぞれ1種類以上を選んで縮重合し、さらに、必要に応じてイソシアネート化合物等でジャンプアップして所望のポリマーを得ることができる。
- [0035] 前記脂肪族ポリエステルとしては、ポリエチレンサクシネート、ポリブチレンサクシネート、ポリブチレンサクシネートアジペート、ポリブチレンサクシネートカーボネート等があげられる。また、前記脂肪族芳香族ポリエステルとしては、ポリブチレンアジペー

トテレフタレート、ポリブチレンサクシネートアジペートテレフタレート等があげられる。

- [0036] 脂肪族ジオールと脂肪族ジカルボン酸、及びヒドロキシカルボン酸から得られる脂肪族ポリエステル共重合体に用いられる脂肪族ジオール、脂肪族カルボン酸については、前記と同様なものがあげられる。また、ヒドロキシカルボン酸については、L-乳酸、D-乳酸、DL-乳酸、グリコール酸、3-ヒドロキシ酪酸、4-ヒドロキシ酪酸、2-ヒドロキシ-n-酪酸、2-ヒドロキシ3, 3-ジメチル酪酸、2-ヒドロキシ3-メチル酪酸、2-メチル乳酸、2-ヒドロキシカプロン酸等があげられる。
- [0037] この脂肪族ポリエステル共重合体の例としては、ポリブチレンサクシネート乳酸、ポリブチレンサクシネートアジペート乳酸等があげられる。ただし、この場合の組成比はあくまでも脂肪族ジオールと脂肪族ジカルボン酸が主体であり、モル比としては、脂肪族ジオール:脂肪族ジカルボン酸:ヒドロキシカルボン酸=35-49.99:35-49.99:30-0.02が好ましい。
- [0038] 前記環状ラクトン類を開環重合した脂肪族ポリエステルは、環状モノマーとして、 ϵ -カプロラクトン、 δ -バレロラクトン、 β -メチル- δ -バレロラクトン等の1種類又はそれ以上を重合することによって得られる。
- [0039] 前記合成系脂肪族ポリエステルとしては、環状酸無水物とオキシラン類、例えば、無水コハク酸とエチレンオキサイド、プロピレンオキサイド等との共重合体があげられる。
- [0040] 前記菌体内で生合成される脂肪族ポリエステルとしては、アルカリゲネスユートロファスをはじめとする菌体内でアセチルコエンチームA(アセチルCoA)により生合成される脂肪族ポリエステルがあげられる。この菌体内で生合成される脂肪族ポリエステルは、主にポリ- β -ヒドロキシ酪酸(ポリ3HB)であるが、プラスチックとしての実用特性向上のために、ヒドロキシ吉草酸(HV)を共重合し、ポリ(3HB-CO-3HV)の共重合体(ヒドロキシブチレートとヒドロキシバリレートとの共重合体)にすることが工業的に有利である。HV共重合比は、一般的に0-40mol%が好ましい。さらに、ヒドロキシ吉草酸のかわりに、3-ヒドロキシヘキサノエート、3-ヒドロキシオクタノエート、3-ヒドロキシオクタデカノエート等の長鎖のヒドロキシアルカノエートを共重合してもよい。3HBに3-ヒドロキシヘキサノエートと共重合したものとして、ヒドロキシブチレートとヒ

ドロキシヘキサノエートとの共重合体があげられる。

[0041] 前記樹脂組成物中のポリ乳酸系樹脂とポリエステル系樹脂との混合比は、質量比で75ー25:25ー75がよく、65:35ー35:65が好ましい。ポリ乳酸系樹脂の含有量が75質量%を越えると、成形加工性が悪くなり、真空成形や圧空成形等の汎用成形が困難となる。また、25質量%以下では得られるシート、及び成形体の剛性が劣る結果となる。

[0042] なお、前記樹脂組成物は、ポリ乳酸系樹脂とポリエステル系樹脂とのみから構成され、ポリ乳酸系樹脂とポリエステル系樹脂との合計が100質量%になることが必要である。

[0043] 前記樹脂組成物を用いて、この発明にかかる生分解性積層シートが製造されるが、層構造としては、2層構造でもよく、3層構造でもよく、4層構造でもよく、少なくとも2層を有する多層構造であればよい。

[0044] この発明にかかる生分解性積層シートを構成する1つの層(以下、「第1層」と称する。)に含まれるポリ乳酸系樹脂の含有割合Da(%)とし、この生分解性積層シートを構成する他の1つの層(以下、「第2層」と称する。)に含まれるポリ乳酸系樹脂のD-乳酸の含有割合Db(%)としたとき、下記式(1)の関係を有する。

$$Da \leq 7 \quad \text{かつ} \quad Db - Da > 3 \quad (1)$$

[0045] すなわち、前記第1層を構成するポリ乳酸系重合体中のD-乳酸の割合(Da)は、7%以下がよく、5%以下が好ましい。7%を上回ると、後述する結晶化处理しても結晶化度が低く、高温(例えば60ー80℃)で荷重がかかった場合等の剛性に劣る場合がある。これは、前記第1層中に含まれるポリ乳酸系樹脂は、後述する結晶化处理により結晶化が促進されるような材料であることが好ましいからである。なお、Daの下限は、0.5%が好ましい。0.5%より小さいと、得られるシートが脆くなることがある。

[0046] 一方の前記第2層を構成するポリ乳酸系重合体中のD-乳酸の割合(Db)は、Daよりも3%高いことが好ましい。この差が3%以下となると、結晶化度及び融点とも上記第1層を構成するポリ乳酸系重合体と近接し、積層構成にしている意味が希薄となる。

[0047] この発明にかかる生分解性積層シートは、結晶化处理されたものである。この結晶

化処理により、特定のポリ乳酸系樹脂の結晶化を促進させることができる。この結晶化処理としては、ポリ乳酸系樹脂の結晶化を促進させることができる方法であれば特に制限されないが、例えば、加熱による方法があげられる。この加熱の方法としては、例えば、60〜120℃程度の加熱ロールに数秒〜数分間、シートを接触させる方法や、赤外線ヒーターや熱風等で連続的に一定時間加熱する方法、また、ロール状にしたシートを60〜120℃の熱風オープン内で0.5〜72時間程度加熱する方法等が挙げられる。

- [0048] 上記第1層中に含まれるポリ乳酸系樹脂の結晶化後の結晶化度は、20%以上100%以下がよく、25%以上99%以下が好ましい。20%未満であると高温(例えば60〜80℃)で荷重がかかった場合等の剛性に劣る場合がある。なお、第1層中のポリ乳酸系樹脂の結晶化度は、100%であってもよい。
- [0049] 上記第2層中に含まれるポリ乳酸系樹脂の結晶化後の結晶化度は、0%以上20%未満がよく、1%以上15%未満が好ましい。20%以上では成形性が不十分となったり、「ブリッジ」と呼ばれるシワ状物の不具合が発生することがある。なお、第2層中のポリ乳酸系樹脂の結晶化度は、0%であってもよい。
- [0050] ところで、上記第1層中に含まれるポリ乳酸系樹脂、及び上記第2層中に含まれるポリ乳酸系樹脂は、いずれも、異なる2種類以上のポリ乳酸系樹脂の混合物であってもよい。この場合、Da及びDbはそれぞれ2種類以上のポリ乳酸系重合体を構成するD-乳酸の配合割合から算出される平均値となる。
- [0051] この発明にかかる生分解性積層シートの構成は、第1層／第2層の2層構成でもよいし、第1層／第2層／第1層の3層構成でもよい。さらには第1層／第2層／第1層・・・・／第2層や、第1層／第2層／第1層・・・／第1層の多層構成でもよい。すなわち、第1層が両外層を構成し、第2層が前記両外層に挟まれる層の少なくとも1層である場合がより好ましい。第1層を両外層とすることにより、結晶化度の高い層を最外層に配置することができ、耐熱性、耐衝撃性、並びに真空成形機や圧空成形機における成形性に優れた生分解性積層シートとすることができる。なお、第1層と第2層との間にリサイクル樹脂層や第1層と第2層との中間的な層が積層されてもよい。
- [0052] また、前記第1層のトータルの厚みは、3〜300 μm が好ましく、10〜200 μm がよ

り好ましく、30～100 μm がさらに好ましい。3 μm 以下では高温(例えば60～80℃)で荷重がかかった場合等の剛性に劣る場合があり、一方、300 μm 以上では成形性が不十分となる場合がある。

[0053] 次に、この発明にかかる生分解性積層シートの製造方法について説明する。前記樹脂組成物からシートを形成する方法は、一般的なシート形成方法を用いることができ、例えば、Tダイキャスト法による押出成形により製造することができる。ただし、ポリ乳酸系樹脂は吸湿性が高く、加水分解性も高いため、製造工程に於ける水分管理が必要であり、一般的な一軸押出機を用いて押出成形する場合には、真空乾燥器等によって除湿乾燥した後に製膜する。また、ベント式二軸押出機を用いて押出成形する場合には、脱水効果が高いので効率的な製膜が可能である。

[0054] また、積層シートの積層方法としては、この発明の目的を損なわなければ、特に限定されないが、例えば、下記の4つの方法等があげられる。

- (1) 2または3台以上の押出機を用い、マルチマニホールドまたはフィードブロック方式の口金で積層化し、溶融シートとして押し出す共押出法。
- (2) 巻き出した一方の層の上にもう一方の樹脂をコーティングする方法。
- (3) 適温にある各層をロールやプレス機を使って熱圧着する方法。
- (4) 接着剤を使って貼合せる方法。

[0055] 前記の方法で得られた生分解性積層シートは、成形加工性に優れており、ブリッジ等の不具合もなく、さらに金型の加温を必要としない温度で、かつ短いサイクルで成形することができる。

[0056] 具体的には、この発明にかかる生分解性積層シートは、真空成形、圧空成形、真空圧空成形、プレス成形等の種々の成形方法を用いて成形体を形成することができる。このときの生分解性積層シートの成形温度は、前記ポリエステル系樹脂の融点以上、かつ第1層中に含まれるポリ乳酸系樹脂の融点未満が好ましい。前記成形温度が、ポリエステル系樹脂の融点未満であると、耐熱性や成形加工性が不十分となる場合があり、一方、第1層中に含まれるポリ乳酸系樹脂の融点以上であると、剛性や成形加工性に問題が生じる場合がある。

[0057] このように、この発明にかかる生分解性積層シートを用いれば、金型をポリ乳酸系

樹脂の結晶化近傍の温度(例えば80℃～130℃)に保持しなくても、かかる温度より低い温度で、かつ短い成形サイクルで成形体を形成することができる。また、得られた成形体は耐熱性、及び耐衝撃性に優れたものである。これは、この発明にかかる生分解性積層シートの第1層中に含まれるポリ乳酸系樹脂の少なくとも一部が結晶化されており、また他のポリエステル系樹脂との混合系であり、特異な粘弾性を有するためと考えられる。

[0058] また、この発明にかかる生分解性積層シートの動的粘弾性(E')と温度との関係の一例を図1に示す。図1において、＜1＞は、ポリ乳酸系樹脂のガラス転移温度(Tg)を示し、＜2＞は、ポリエステル系樹脂の融点を示し、及び＜3＞は、第1層に含まれるポリ乳酸系樹脂の融点を示す。

[0059] 前記生分解性積層シートは、＜1＞と＜3＞との間の温度で成形可能であるが、＜2＞と＜3＞との間で成形することが好ましい。また、結晶化处理により第1層中に含まれるポリ乳酸系樹脂の少なくとも一部が結晶化しているので、得られた成形体は良好な耐熱性を有する。

[0060] この発明の生分解性積層シートを用いて形成された成形体としては、例えば、弁当箱、鮮魚・精肉・青果・豆腐・惣菜・デザート・インスタントラーメン等の食品用のトレーやカップ、歯ブラシ・電池・医薬品・化粧品等の包装用容器、プリン・ジャム・カレー等のホットフィル容器、IC・トランジスター・ダイオード等の電子部品搬送用トレー、キャリアテープ等があげられる。

[0061] また、この発明においては生分解性積層シートの形成に用いられる樹脂組成物に、副次的添加剤を加えて種々の改質を行うことが出来る。副次的添加剤としては、例えば、安定剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、顔料、静電剤、導電剤、離型剤、可塑剤、香料、抗菌剤、核形成剤等その他類似のものがあげられる。

実施例

[0062] 以下に、実施例及び比較例等を示して本発明を詳述するが、これらにより本発明は何ら制限を受けるものではない。なお実施例及び比較例中の物性値は、以下の方法により測定し、評価を行った。

[測定方法及び評価方法]

(1) 耐熱性1の評価

φ 75mm、深さ50mm、絞り比0.67の凸型成形金型を用いて得られた成形体を、熱風循環式オープンにて80℃で20分間熱処理し、成形体の容積減容率を下記式にて算出した。

$$\text{容積減容率}\% = \{1 - (\text{熱処理後の成形体容積} / \text{熱処理前の成形体容積})\} \times 100$$

なお、容積減容率が3%未満は優れており、6%以下では実用可能範囲であり、6%を越えると使用できない。

[0063] (2) 耐熱性2の評価

φ 75mm、深さ50mm、絞り比0.67の凸型成形金型から得られた成形体に水を充填し、開口部をシールして、その成形体を4段重ねし、熱風循環式オープンにて65℃で60分間熱処理し、成形体の変形の有無を調べた。

[0064] (3) 耐衝撃性1の評価

東洋精機(株)製ハイドロショット衝撃試験機(型式HTM-1)を用い、温度23℃で、直径が1/2インチの撃芯を3m/secの速度で生分解性積層シートに衝突させ、破壊に要したエネルギーを算出した。

[0065] (4) 耐衝撃性2の評価

生分解性積層シートから得られた成形体に水を充填し、開口部をシールして、1mの高さからコンクリート上に落下させ、成形体の破損の有無を調べた。

[0066] (5) ガラス転移点温度(Tg)の測定

JIS-K-7121に基づき、示差走査熱量測定法(DSC)にて昇温速度が10℃/minで、ポリエステルのガラス転移点温度を測定した。

[0067] (6) 結晶化温度の測定

JIS-K-7121に基づき、示差走査熱量測定法(DSC)にて昇温速度が10℃/minで、生分解性シート中のポリ乳酸系樹脂に起因する融解熱量(ΔHm)、及び結晶化熱量ΔHcを測定し、下記式によりポリ乳酸系樹脂の結晶化度を算出した。

$$\text{結晶化度: } \chi_c\% = (\Delta H_m - \Delta H_c) / (92.8 \times \text{シート中のポリ乳酸系樹脂の割合}) \times 100$$

[0068] (7) 成形性の評価

φ 75mm、深さ50mm、絞り比0.67の凸型成形金型(金型温度25℃)を用いて真空成形(真空度:−70cmHg)を行い、成形体の型賦形状態、及びブリッジ等の成形不具合を観察し、下記の基準で3段階で評価を行った。

評価基準は、

○:良好な成形体が形成されている。

△:実用可能なレベルの程度である。

×:不良形状の成形体が得られる。

で示した。

[0069] (8)総合評価

前記の耐熱性1、耐熱性2、耐衝撃性1、耐衝撃性2、及び成形性の評価が、全て○のサンプルを○と表記し、1つでも×があるサンプルについては×と表記した。

[0070] (積層シート中のポリ乳酸樹脂の構成)

積層シートを構成するポリ乳酸樹脂としては表1に示すカーギルダウ社製のNature Worksを用い、表2に示すように各グレード単独、又は混合物として使用した。混合体の場合のD-乳酸割合は両者の質量分率からの平均値として算出した。

[0071] [表1]

	Nature Works グレード		
	4031	4050	4060
D-乳酸 (質量%)	1.2	5	12
Tg (Tg)	58	58	56
重量平均分子量	20万	19万	19万

[0072] [表2]

		樹脂番号			
		1	2	3	4
Nature Works グレード	4031 (質量%)	100	0		0
	4050 (質量%)	0	100	70	0
	4060 (質量%)	0	0	30	100
平均D-乳酸量 (質量%)		1.2	5	7.1	12

[0073] (実施例1)

ポリ乳酸として表2の樹脂1を、及び生分解性脂肪族ポリエステルとして、PBS (ポリ

ブチレンサクシネート、昭和高分子(株)製:ビオノーレ1001、融点111℃、ガラス転移点:-40℃)を、ポリ乳酸樹脂/生分解性脂肪族ポリエステル=50/50(単位:質量%)になるように混合し、さらにこの混合物100質量%に対して無機充填剤としてタルク(日本タルク(株)製:マイクロエースL1)を10質量%混合して25mmφの同方向二軸押出機にて、220℃でマルチマニホールド式の口金より表裏層として押出した。

[0074] また、ポリ乳酸として表2の樹脂4を、生分解性脂肪族ポリエステルとして前記のPBSを、ポリ乳酸樹脂/生分解性脂肪族ポリエステル=50/50(単位:質量%)になるように混合し、さらにこの混合物100質量%に対して無機充填剤として前記のタルクを10質量%混合して40mmφ同方向二軸押出機にて、上記口金より中間層として押出した。

[0075] 表層、中間層、裏層の厚み比が1:5:1になるよう溶融樹脂の吐出量を調整した。この共押出シートを約110℃のキャストイングロールに接触させ、厚み300μmの生分解性積層シートを得た。得られた積層シートを用いて上記の方法で評価を行った。その結果を表3に示す。

[0076] (実施例2)

ポリ乳酸として表2の樹脂1を、生分解性脂肪族ポリエステルとして前記のPBSを、ポリ乳酸樹脂/生分解性脂肪族ポリエステル=25/75(単位:質量%)になるように混合し、さらにこの混合物100質量%に対して無機充填剤として前記のタルクを20質量%混合して25mmφの同方向二軸押出機にて、220℃でマルチマニホールド式の口金より表裏層として押出した。

[0077] また、ポリ乳酸として表2の樹脂4を、生分解性脂肪族ポリエステルとして前記のPBSを、ポリ乳酸樹脂/生分解性脂肪族ポリエステル=25/75(単位:質量%)になるように混合し、さらにこの混合物100質量%に対して無機充填剤として前記のタルクを20質量%混合して40mmφ同方向二軸押出機にて、上記口金より中間層として押出した。

[0078] 表層、中間層、裏層の厚み比が1:5:1になるよう溶融樹脂の吐出量を調整した。この共押出シートを約110℃のキャストイングロールに接触させ、厚み300μmの生分解性積層シートを得た。得られた積層シートを用いて上記の方法で評価を行った。そ

の結果を表3に示す。

[0079] (実施例3)

ポリ乳酸として表2の樹脂1を、生分解性脂肪族ポリエステルとして前記のPBSを、ポリ乳酸樹脂／生分解性脂肪族ポリエステル＝75／25(単位:質量%)になるように混合し、さらにこの混合物100質量%に対して無機充填剤として前記のタルクを10質量%混合して25mmφの同方向二軸押出機にて、220℃でマルチマニホールド式の口金より表裏層として押出した。

[0080] また、ポリ乳酸として表2の樹脂4を、生分解性脂肪族ポリエステルとして前記のPBSを、ポリ乳酸樹脂／生分解性脂肪族ポリエステル＝75／25(単位:質量%)になるように混合し、さらにこの混合物100質量%に対して無機充填剤として前記のタルクを10質量%混合して40mmφ同方向二軸押出機にて、上記口金より中間層として押出した。

[0081] 表層、中間層、裏層の厚み比が1:100:1になるよう溶融樹脂の吐出量を調整した。この共押出シートを約110℃のキャスティングロールに接触させ、厚み300μmの生分解性積層シートを得た。得られた積層シートを用いて上記の方法で評価を行った。その結果を表3に示す。

[0082] (実施例4)

生分解性脂肪族ポリエステルとして、PBAT(ポリブチレンアジペートテレフタレート、BASF社製エコフレックス、融点109℃、ガラス転移点:−30℃)を用いた以外は実施例1と同様な方法で、厚み300μmの生分解性積層シートを得た。得られた積層シートを用いて上記の方法で評価を行った。その結果を表3に示す。

[0083] (実施例5)

生分解性脂肪族ポリエステルとして、PBSL(ポリブチレンサクシネート乳酸、三菱化学(株)製:AZ81T、酸成分としてコハク酸:94モル%、乳酸:6モル%の共重合体、融点110℃、ガラス転移点:−40℃)を用いた以外は実施例1と同様な方法で、厚み300μmの生分解性積層シートを得た。得られた積層シートを用いて上記の方法で評価を行った。その結果を表3に示す。

[0084] (実施例6)

生分解性脂肪族ポリエステルとして、PBSLA (ポリブチレンサクシネートアジペート乳酸、三菱化学(株)製:AD82W、酸成分としてコハク酸:74モル%、アジピン酸:20モル%、乳酸:6モル%の共重合体、融点87℃、ガラス転移点:-40℃)を用いた以外は実施例1と同様な方法で、厚み300 μ mの生分解性積層シートを得た。得られた積層シートを用いて上記の方法で評価を行った。その結果を表3に示す。

[0085] (実施例7)

生分解性脂肪族ポリエステルとして、PBSA (ポリブチレンサクシネートアジペート、昭和高分子(株)製:ビオノーレ3001:酸成分としてコハク酸:85モル%、アジピン酸:15モル%の共重合体、融点93℃、ガラス転移点:-40℃)を用いた以外は、実施例1と同様な方法で、厚み300 μ mの生分解性積層シートを得た。得られた積層シートを用いて上記の方法で評価を行った。その結果を表3に示す。

[0086] (実施例8)

ポリ乳酸として表2の樹脂1を、生分解性脂肪族ポリエステルとして前記のPBSを、ポリ乳酸樹脂/生分解性脂肪族ポリエステル=25/75(単位:質量%)になるように混合し、さらにこの混合物100質量%に対して無機充填剤として前記のタルクを20質量%混合して25mm ϕ の同方向二軸押出機にて、220℃でマルチマニホールド式の口金より表裏層として押出した。

[0087] また、ポリ乳酸として表2の樹脂4を、生分解性脂肪族ポリエステルとして前記のPBSを、ポリ乳酸樹脂/生分解性脂肪族ポリエステル=25/75(単位:質量%)になるように混合し、さらにこの混合物100質量%に対して無機充填剤として前記のタルクを20質量%混合して40mm ϕ 同方向二軸押出機にて、上記口金より中間層として押出した。

[0088] 表層、中間層、裏層の厚み比が1:1:1になるよう溶融樹脂の吐出量を調整した。この共押出シートを約110℃のキャストイングロールに接触させ、厚み400 μ mの生分解性積層シートを得た。得られた積層シートを用いて上記の方法で評価を行った。その結果を表4に示す。

[0089] (実施例9)

ポリ乳酸として表2の樹脂2を、生分解性脂肪族ポリエステルとして前記のPBSを、

ポリ乳酸樹脂／生分解性脂肪族ポリエステル＝50／50(単位:質量%)になるように混合し、さらにこの混合物100質量%に対して無機充填剤として前記のタルクを10質量%混合して25mm φ の同方向二軸押出機にて、220℃でマルチマニホールド式の口金より表裏層として押出した。

[0090] また、ポリ乳酸として表2の樹脂4を、生分解性脂肪族ポリエステルとして前記のPBSを、ポリ乳酸樹脂／生分解性脂肪族ポリエステル＝50／50(単位:質量%)になるように混合し、さらにこの混合物100質量%に対して無機充填剤として前記のタルクを10質量%混合して40mm φ 同方向二軸押出機にて、上記口金より中間層として押出した。

[0091] 表層、中間層、裏層の厚み比が1:5:1になるよう溶融樹脂の吐出量を調整した。この共押出シートを約115℃のキャストイングロールに接触させ、厚み300 μ mの生分解性積層シートを得た。得られた積層シートを用いて上記の方法で評価を行った。その結果を表4に示す。

[0092] (実施例10)

ポリ乳酸として表2の樹脂1を、生分解性脂肪族ポリエステルとして前記のPBSを、ポリ乳酸樹脂／生分解性脂肪族ポリエステル＝50／50(単位:質量%)になるように混合し、さらにこの混合物100質量%に対して無機充填剤として前記のタルクを、10質量%混合して25mm φ の同方向二軸押出機にて、220℃でマルチマニホールド式の口金より表裏層として押出した。

[0093] また、ポリ乳酸として表2の樹脂3(Db＝7.1)を、生分解性脂肪族ポリエステルとして前記のPBSを、ポリ乳酸樹脂／生分解性脂肪族ポリエステル＝50／50(単位:質量%)になるように混合し、さらにこの混合物100質量%に対して無機充填剤として前記のタルクを10質量%混合して40mm φ 同方向二軸押出機にて、上記口金より中間層として押出した。

[0094] 表層、中間層、裏層の厚み比が1:5:1になるよう溶融樹脂の吐出量を調整した。この共押出シートを約100℃のキャストイングロールに接触させ、厚み300 μ mの生分解性積層シートを得た。得られた積層シートを用いて上記の方法で評価を行った。その結果を表4に示す。

[0095] (実施例11)

ポリ乳酸として表2の樹脂1を、生分解性脂肪族ポリエステルとして前記のPBSを、ポリ乳酸樹脂／生分解性脂肪族ポリエステル＝50／50(単位:質量%)になるように混合し、さらにこの混合物100質量%に対して無機充填剤として前記のタルクを10質量%混合して25mmφの同方向二軸押出機にて、220℃で2層のマルチマニホールド式の口金より表層として押出した。

[0096] また、ポリ乳酸として表2の樹脂4を、生分解性脂肪族ポリエステルとして前記のPBSを、ポリ乳酸樹脂／生分解性脂肪族ポリエステル＝50／50(単位:質量%)になるように混合し、さらにこの混合物100質量%に対して無機充填剤として前記のタルクを10質量%混合して40mmφ同方向二軸押出機にて、上記口金より中間層として押出した。

[0097] 得られる生分解性積層シートは2層構造なので、中間層は、そのまま裏層を形成する。表層、裏層の厚み比が2:5になるよう溶融樹脂の吐出量を調整した。この共押出シートを約110℃のキャストイングロールに接触させ、厚み300μmの生分解性積層シートを得た。得られた積層シートを用いて上記の方法で評価を行った。その結果を表4に示す。

[0098] (実施例12)

ポリ乳酸として表2の樹脂4を、生分解性脂肪族ポリエステルとして前記のPBSを、ポリ乳酸樹脂／生分解性脂肪族ポリエステル＝50／50(単位:質量%)になるように混合し、さらにこの混合物100質量%に対して無機充填剤として前記のタルクを10質量%混合して40mmφの同方向二軸押出機にて、220℃でマルチマニホールド式の口金より表裏層として押出した。

[0099] また、ポリ乳酸として表2の樹脂1を、生分解性脂肪族ポリエステルとして前記のPBSを、ポリ乳酸樹脂／生分解性脂肪族ポリエステル＝50／50(単位:質量%)になるように混合し、さらにこの混合物100質量%に対して無機充填剤として前記のタルクを10質量%混合して25mmφ同方向二軸押出機にて、上記口金より中間層として押出した。

[0100] 表層、中間層、裏層の厚み比が3:1:3になるよう溶融樹脂の吐出量を調整した。こ

の共押出シートを約110℃のキャストイングロールに接触させ、厚み300 μ mの生分解性積層シートを得た。得られた積層シートを用いて上記の方法で評価を行った。その結果を表4に示す。

[0101] (実施例13)

ポリ乳酸として表2の樹脂1を、生分解性脂肪族ポリエステルとして前記のPBSを、ポリ乳酸樹脂／生分解性脂肪族ポリエステル＝50／50(単位:質量%)になるように混合し、さらにこの混合物100質量%に対して無機充填剤として前記のタルクを10質量%混合して25mm ϕ の同方向二軸押出機にて、220℃でマルチマニホールド式の口金より表裏層として押出した。

[0102] また、ポリ乳酸として表2の樹脂4を、生分解性脂肪族ポリエステルとして前記のPBSを、ポリ乳酸樹脂／生分解性脂肪族ポリエステル＝50／50(単位:質量%)になるように混合し、さらにこの混合物100質量%に対して無機充填剤として前記のタルクを10質量%混合して40mm ϕ 同方向二軸押出機にて、上記口金より中間層として押出した。

[0103] 表層、中間層、裏層の厚み比が1:5:1になるよう溶融樹脂の吐出量を調整した。この共押出シートを約40℃のキャストイングロールに接触させ、厚み300 μ mの生分解性積層シートを得た。得られた積層シートの約300mをロール状に巻き取り、温度75℃の熱風式オープン中で24時間、加熱処理を行った。得られた加熱処理後の積層シートを用いて上記の方法で評価を行った。その結果を表4に示す。

[0104] (実施例14)

ポリ乳酸として表2の樹脂1を、生分解性脂肪族ポリエステルとして前記のPBSを、ポリ乳酸樹脂／生分解性脂肪族ポリエステル＝40／60(単位:質量%)になるように混合し、さらにこの混合物100質量%に対して無機充填剤として前記のタルクを10質量%混合して25mm ϕ の同方向二軸押出機にて、220℃でマルチマニホールド式の口金より表裏層として押出した。

[0105] また、ポリ乳酸として表2の樹脂4を、生分解性脂肪族ポリエステルとして前記のPBSを、ポリ乳酸樹脂／生分解性脂肪族ポリエステル＝40／60(単位:質量%)になるように混合し、さらにこの混合物100質量%に対して無機充填剤として前記のタルク

を10質量%混合して40mm φ 同方向二軸押出機にて、上記口金より中間層として押出した。

- [0106] 表層、中間層、裏層の厚み比が1:5:1になるよう熔融樹脂の吐出量を調整した。この共押出シートを約40℃のキャストイングロールに接触させ、厚み300 μ mの生分解性積層シートを得た。得られた積層シートの約300mをロール状に巻き取り、温度75℃の熱風式オープン中で24時間、加熱処理を行った。得られた加熱処理後の積層シートを用いて上記の方法で評価を行った。その結果を表4に示す。

- [0107] (比較例1)

ポリ乳酸として表2の樹脂1を用い、ポリ乳酸樹脂100質量%に対して無機充填剤として前記のタルクを10質量%混合して25mm φ の同方向二軸押出機にて、220℃で単層の口金より押出した。この押出シートを約110℃のキャストイングロールに接触させ、厚み300 μ mの生分解性シートを得た。得られたシートを用いて上記の方法で評価を行った。その結果を表5に示す。

- [0108] (比較例2)

ポリ乳酸として表2の樹脂1を用い、ポリ乳酸樹脂100質量%に対して無機充填剤として前記のタルクを10質量%混合して25mm φ の同方向二軸押出機にて、220℃で単層の口金より押出した。この押出シートを約40℃のキャストイングロールに接触させ急冷し、厚み300 μ mの生分解性シートを得た。得られたシートを用いて上記の方法で評価を行った。その結果を表5に示す。

- [0109] (比較例3)

ポリ乳酸として表2の樹脂4を、生分解性脂肪族ポリエステルとして前記のPBSを、ポリ乳酸樹脂／生分解性脂肪族ポリエステル=80／20(単位:質量%)になるように混合し、さらにこの混合物100質量%に対して無機充填剤として前記のタルクを10質量%混合して25mm φ の同方向二軸押出機にて、220℃で単層の口金より押出した。この押出シートを約110℃のキャストイングロールに接触させ、厚み300 μ mの生分解性シートを得た。得られたシートを用いて上記の方法で評価を行った。その結果を表5に示す。

- [0110] (比較例4)

ポリ乳酸として表2の樹脂1を、生分解性脂肪族ポリエステルとして前記のPBSを、ポリ乳酸樹脂／生分解性脂肪族ポリエステル＝80／20(単位:質量%)になるように混合し、さらにこの混合物100質量%に対して無機充填剤として前記のタルクを10質量%混合して25mmφの同方向二軸押出機にて、220℃でマルチマニホールド式の口金より表裏層として押出した。

[0111] また、ポリ乳酸として表2の樹脂4を、生分解性脂肪族ポリエステルとして前記のPBSを、ポリ乳酸樹脂／生分解性脂肪族ポリエステル＝80／20(単位:質量%)になるように混合し、さらにこの混合物100質量%に対して無機充填剤として前記のタルクを10質量%混合して40mmφ同方向二軸押出機にて、上記口金より中間層として押出した。

[0112] 表層、中間層、裏層の厚み比が1:2:1になるよう溶融樹脂の吐出量を調整した。この共押出シートを約110℃のキャストイングロールに接触させ、厚み300μmの生分解性積層シートを得た。得られた積層シートを用いて上記の方法で評価を行った。その結果を表5に示す。

[0113] (比較例5)

ポリ乳酸として表2の樹脂1を、生分解性脂肪族ポリエステルとして前記のPBSを、ポリ乳酸樹脂／生分解性脂肪族ポリエステル＝60／40(単位:質量%)になるように混合し、さらにこの混合物100質量%に対して無機充填剤として前記のタルクを10質量%混合して25mmφの同方向二軸押出機にて、220℃で単層の口金より押出した。この押出シートを約110℃のキャストイングロールに接触させ、厚み300μmの生分解性シートを得た。得られたシートを用いて上記の方法で評価を行った。その結果を表5に示す。

[0114] (比較例6)

ポリ乳酸として表2の樹脂3(Da＝7.1)を、生分解性脂肪族ポリエステルとして前記のPBSを、ポリ乳酸樹脂／生分解性脂肪族ポリエステル＝60／40(単位:質量%)になるように混合し、さらにこの混合物100質量%に対して無機充填剤として前記のタルクを10質量%混合して25mmφの同方向二軸押出機にて、220℃でマルチマニホールド式の口金より表裏層として押出した。

[0115] また、ポリ乳酸として表2の樹脂4を、生分解性脂肪族ポリエステルとして前記のPBSを、ポリ乳酸樹脂／生分解性脂肪族ポリエステル＝60／40(単位：質量％)になるように混合し、さらにこの混合物100質量％に対して無機充填剤として前記のタルクを10質量％混合して40mmφ同方向二軸押出機にて、上記口金より中間層として押出した。

[0116] 表層、中間層、裏層の厚み比が1：5：1になるよう溶融樹脂の吐出量を調整した。この共押出シートを約110℃のキャストイングロールに接触させ、厚み300μmの生分解性積層シートを得た。得られた積層シートを用いて上記の方法で評価を行った。その結果を表5に示す。

[0117] [表3]

				実施例							
				1	2	3	4	5	6	7	
生分解性積層シート	全体	シート厚み (μm)		300							
		層構成		3層							
		層の配置 ^{*1)}		1/2/1							
		厚み比率		1/5/1		1/100/1		1/5/1			
		Db-Da (質量%)		10.8							
	第1層	Da (質量%)		1.2							
		厚み (μm)		86		6		86			
		結晶化度 ^{*2)} (%)		44	45	44	47	46	40	39	
		ポリエステル系樹脂	種類	PBS			PBTA	PBSL	PBSLA	PBSA	
		含有割合 (質量%)		50	75	25	50				
	第2層	Db %		12							
		厚み (μm)		214		294		214			
		結晶化度 ^{*2)} (%)		1	1.2	1	1.3	2	1	1.3	
		ポリエステル系樹脂	種類	PBS			PBTA	PBSL	PBSLA	PBSA	
		含有割合 (質量%)		50	75	25	50				
評価	耐熱性 1 (%)		0.9	0.7	2.2	1.3	0.8	1.5	1.4		
	耐熱性 2		○	○	○	○	○	○	○		
	耐衝撃性 1 (Kgf・mm)		215	416	125	325	200	285	312		
	耐衝撃性 2		○	○	○	○	○	○	○		
	成形性		○	○	△	○	○	○	○		
	総合評価		○	○	○	○	○	○	○		

* 1) 1：第1層を表す。 2：第2層を表す。

* 2) 含有されるポリ乳酸系樹脂の結晶化度

[0118] [表4]

			実施例							
			8	9	10	11	12	13	14	
生分解性積層シート	全体	シート厚み (μm)	300							
		層構成	3層			2層	3層			
		層の配置 ^{*1)}	1/2/1			1/2	2/1/2	1/2/1		
		厚み比率	1/1/1	1/5/1		2/5	3/1/3	1/5/1		
		Db-Da (質量%)	10.8	7	5.9	10.8				
	第1層	Da (質量%)	1.2	5	1.2					
		厚み (μm)	267	86				43	86	
		結晶化度 ^{*2)} (%)	42	30	43	46	42	42	43	
		ポリエステル系樹脂	種類	PBS						
		含有割合 (質量%)	75	50						60
	第2層	Db %	12	7.1		12				
		厚み (μm)	34	214				257	214	
		結晶化度 ^{*2)} (%)	1.8	2.4	9.2	1.1	3.4	1	1.1	
		ポリエステル系樹脂	種類	PBS						
		含有割合 (質量%)	75	50						60
評価	耐熱性 1 (%)		0.7	1	0.9	1.2	1.4	0.9	0.8	
	耐熱性 2		○	○	○	○	○	○	○	
	耐衝撃性 1 (Kgf・mm)		398	270	198	203	222	220	302	
	耐衝撃性 2		○	○	○	○	○	○	○	
	成形性		○	○	○	○	○	○	○	
	総合評価		○	○	○	○	○	○	○	

* 1) 1 : 第1層を表す。 2 : 第2層を表す。

* 2) 含有されるポリ乳酸系樹脂の結晶化度

[0119] [表5]

				比較例							
				1	2	3	4	5	6		
生分解性積層シート	全体	シート厚み (μm)		300							
		層構成		単層		3層		単層	3層		
		層の配置 ^{*1)}		1		1/2/1		1	1/2/1		
		厚み比率		—		1/2/1		—	1/5/1		
		Db-Da (質量%)		—		10.8		—	4.8		
	第1層	Da (質量%)		1.2		—		1.2		7.1	
		厚み (μm)		300		—		150	300	86	
		結晶化度 ^{*2)} (%)		46	5.2	—		45	43	10.1	
		ポリエステル系樹脂	種類	無し			PBS				
			含有割合 (質量%)	0			20		40		
	第2層	Db %		—		12		—		12	
		厚み (μm)		—		300	150	—		214	
		結晶化度 ^{*2)} (%)		—		3.4	1.1	—		1.2	
		ポリエステル系樹脂	種類	無し			PBS		無し		PBS
			含有割合 (質量%)	0			20		0		40
評価	耐熱性 1 (%)			82.3	84.1	8.1	6.5	1.2	1.5		
	耐熱性 2			×	×	×	○	○	×		
	耐衝撃性 1 (Kgf・mm)			11	10	78	85	156	202		
	耐衝撃性 2			×	×	○	○	○	○		
	成形性			×	○	○	×	×	○		
	総合評価			×	×	×	×	×	×		

* 1) 1 : 第1層を表す。 2 : 第2層を表す。

* 2) 含有されるポリ乳酸系樹脂の結晶化度

[0120] [結果]

表3～表5から、実施例1～14は、耐熱性、耐衝撃性、成形性の全てにおいて優れており、良好な成形体が通常の成形サイクルで得られることが分かった。

[0121] 一方、比較例1では生分解性脂肪族ポリエステルが含まれていないため、耐衝撃性や耐熱性に問題のある結果となり、かつ真空成形では型賦形性が非常に悪い結果となった。比較例2においては、比較例1同様、耐熱性や耐衝撃性に問題のある結果となった。特に耐熱性2の評価では容器が座屈変形する現象が見られた。

[0122] 比較例3は生分解性脂肪族ポリエステルの割合が少ないため耐熱性に劣り、比較例2と同様に耐熱性2の評価で容器が座屈変形した。比較例4では耐熱性、及び成形性に問題がある結果となった。成形では型賦形性が悪かった。

[0123] 比較例5においては、成形性の評価においてブリッジが発生した。比較例6では、耐熱性2の評価において容器が座屈した。

請求の範囲

- [1] 少なくとも2層からなる積層シートであり、この積層シートを構成する各々の層は、ポリ乳酸系樹脂75〜25質量%と、ガラス転移温度が0℃以下、融点が前記ポリ乳酸系樹脂のガラス転移温度より高く、かつポリ乳酸系樹脂の融点以下であるポリエステル系樹脂25〜75質量%とを合計で100質量%となるように配合した樹脂組成物からなり、

前記積層シートを構成する1つの層に含まれるポリ乳酸系樹脂のD-乳酸の含有割合をDa(%)とし、前記積層シートを構成する他の1つの層に含まれるポリ乳酸系樹脂のD-乳酸の含有割合をDb(%)としたとき、下記式(1)の関係を有し、さらに前記積層シートは結晶化処理がされたものである生分解性積層シート。

$$Da \leq 7 \quad \text{かつ} \quad Db - Da > 3 \quad (1)$$

- [2] 少なくとも2層からなる積層シートであり、この積層シートを構成する各々の層は、ポリ乳酸系樹脂75〜25質量%と、ガラス転移温度が0℃以下、融点が80℃以上で、ポリ乳酸系樹脂の融点以下であるポリエステル系樹脂25〜75質量%とを合計で100質量%となるように配合した樹脂組成物からなり、

前記積層シートを構成する1つの層に含まれるポリ乳酸系樹脂のD-乳酸の含有割合をDa(%)とし、前記積層シートを構成する他の1つの層に含まれるポリ乳酸系樹脂のD-乳酸の含有割合Db(%)としたとき、下記式(1)の関係を有し、さらに前記積層シートは結晶化処理がされたものである生分解性積層シート。

$$Da \leq 7 \quad \text{かつ} \quad Db - Da > 3 \quad (1)$$

- [3] 少なくとも2層からなる積層シートであり、この積層シートを構成する各々の層は、ポリ乳酸系樹脂75〜25質量%と、ガラス転移温度が0℃以下、融点が前記ポリ乳酸系樹脂のガラス転移温度より高く、かつポリ乳酸系樹脂の融点以下であるポリエステル系樹脂25〜75質量%とを合計で100質量%となるように配合した樹脂組成物からなり、

前記積層シートを構成する1つの層に含まれるポリ乳酸系樹脂のD-乳酸の含有割合をDa(%)とし、前記積層シートを構成する他の1つの層に含まれるポリ乳酸系樹脂のD-乳酸の含有割合をDb(%)としたとき、下記式(1)の関係を有し、

$$Da \leq 7 \quad \text{かつ} \quad Db - Da > 3 \quad (1)$$

さらに、前記の1つの層中に含まれるポリ乳酸系樹脂の結晶化度が20%以上100%以下であり、かつ、前記の他の1つの層中に含まれるポリ乳酸系樹脂の結晶化度が0%以上20%未満である生分解性積層シート。

- [4] 少なくとも2層からなる積層シートであり、この積層シートを構成する各々の層は、ポリ乳酸系樹脂75〜25質量%と、ガラス転移温度が0℃以下、融点が80℃以上で、ポリ乳酸系樹脂の融点以下であるポリエステル系樹脂25〜75質量%とを合計で100質量%となるように配合した樹脂組成物からなり、

前記積層シートを構成する1つの層に含まれるポリ乳酸系樹脂のD-乳酸の含有割合をDa(%)とし、前記積層シートを構成する他の1つの層に含まれるポリ乳酸系樹脂のD-乳酸の含有割合Db(%)としたとき、下記式(1)の関係を有し、

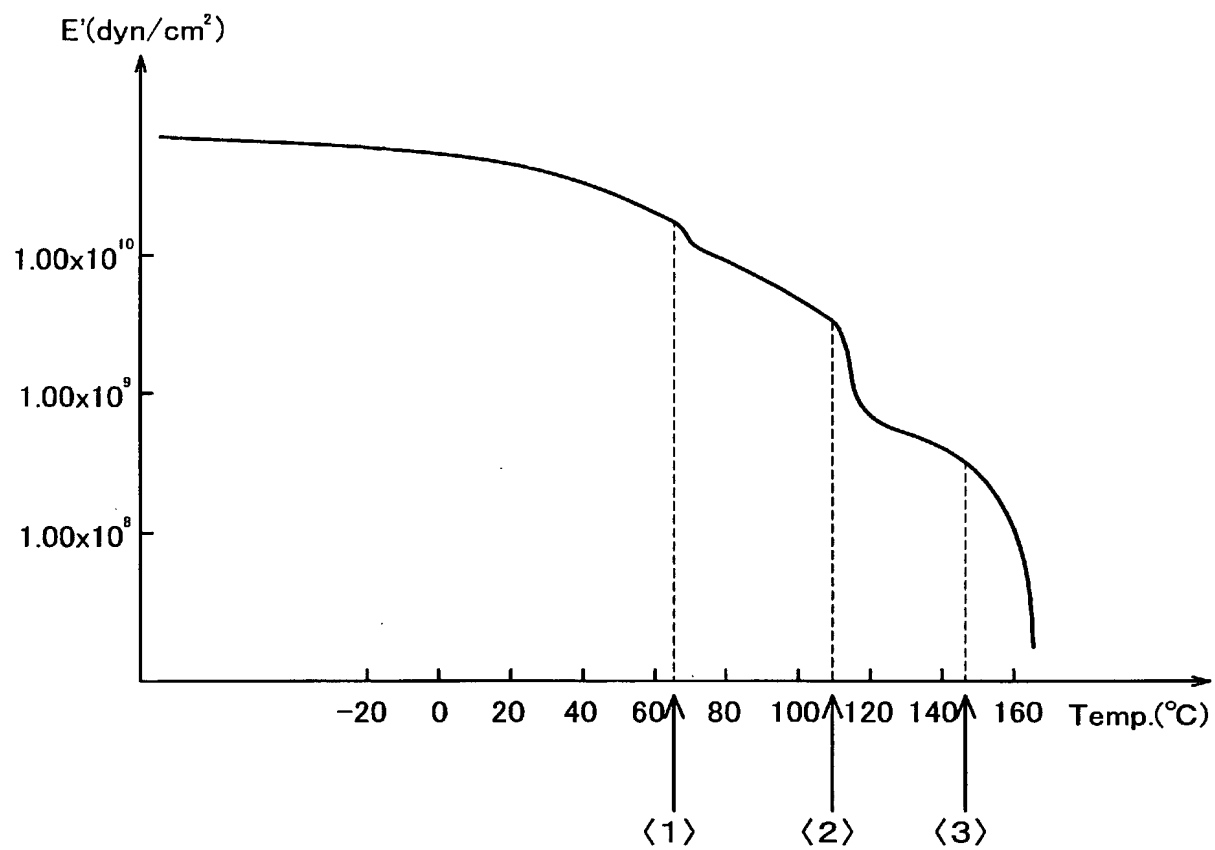
$$Da \leq 7 \quad \text{かつ} \quad Db - Da > 3 \quad (1)$$

さらに、前記の1つの層中に含まれるポリ乳酸系樹脂の結晶化度が20%以上100%以下であり、かつ、前記の他の1つの層中に含まれるポリ乳酸系樹脂の結晶化度が0%以上20%未満である生分解性積層シート。

- [5] 前記の1つの層の厚みが3〜300 μm である請求項1乃至4のいずれかに記載の生分解性積層シート。
- [6] 前記の1つの層が両外層を構成し、前記の他の1つの層が前記両外層に挟まれる層の少なくとも1層である請求項1乃至5のいずれかに記載の生分解性積層シート。
- [7] 請求項1乃至6のいずれかに記載の生分解性積層シートを、ポリエステル系樹脂の融点以上、かつ前記1つの層中に含まれるポリ乳酸系樹脂の融点未満の温度で成形して得られる生分解性積層シートの成形体。
- [8] 請求項1乃至6のいずれかに記載の生分解性積層シートを、ポリエステル系樹脂の融点以上、かつ前記1つの層中に含まれるポリ乳酸系樹脂の融点未満の温度で成形する生分解性積層シートの成形体の製造方法。

[図1]

FIG. 1



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/014241

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl⁷ B32B27/36

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
Int.Cl⁷ B32B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2004
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2004 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2004

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
WPIL

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2003-170560 A (Unitika Ltd.), 17 June, 2003 (17.06.03), Claims; Par. Nos. [0004], [0018], [0040] to [0041]; examples (Family: none)	1-8
Y	JP 2002-127343 A (Mitsubishi Plastics, Inc.), 08 May, 2002 (08.05.02), Par. No. [0005] (Family: none)	1-8
Y	JP 2000-141955 A (Mitsubishi Plastics, Inc.), 23 May, 2000 (23.05.00), Par. No. [0011] (Family: none)	1-8

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
02 December, 2004 (02.12.04)

Date of mailing of the international search report
21 December, 2004 (21.12.04)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/014241

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2001-219522 A (Mitsubishi Plastics, Inc.), 14 August, 2001 (14.08.01), All references (Family: none)	1-8
A	JP 2003-94585 A (Dainippon Ink And Chemicals, Inc.), 03 April, 2003 (03.04.03), All references (Family: none)	1-8

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl⁷ B32B27/36

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl⁷ B32B

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年

日本国公開実用新案公報 1971-2004年

日本国登録実用新案公報 1994-2004年

日本国実用新案登録公報 1996-2004年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

WPIL

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP 2003-170560 A (ユニチカ株式会社)、 2003.06.17、特許請求の範囲、0004、0018、 0040-0041、実施例 (ファミリーなし)	1-8
Y	JP 2002-127343 A (三菱樹脂株式会社)、 2002.05.08、0005 (ファミリーなし)	1-8
Y	JP 2000-141955 A (三菱樹脂株式会社)、 2000.05.23、0011 (ファミリーなし)	1-8

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

02.12.2004

国際調査報告の発送日

21.12.2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

平井 裕彰

4S

9633

電話番号 03-3581-1101 内線 3430

C (続き) 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 2001-219522 A (三菱樹脂株式会社)、 2001.08.14、全文献 (ファミリーなし)	1-8
A	JP 2003-94585 A (大日本インキ化学工業株式会社)、2003.04.03、 全文献 (ファミリーなし)	1-8

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.